

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
11 DE 3722130 A1

21 Aktenzeichen: P 37 22 130.2
22 Anmeldetag: 2. 7. 87
43 Offenlegungstag: 12. 1. 89

51 Int. Cl. 4:
C 03 C 3/091
C 03 C 3/08
B 01 L 3/00
H 01 J 35/16
// B65D 1/10, 13/02

DE 3722130 A1

71 Anmelder:
Schott Glaswerke, 6500 Mainz, DE

74 Vertreter:
Wablat, W., Dipl.-Chem. Dr.-Ing. Dr.-jur., Pat.-Anw.,
1000 Berlin

72 Erfinder:
Kiefer, Werner, Dipl.-Chem. Dr., 6500 Mainz, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Borosilikatglas

Die Erfindung betrifft ein Borosilikatglas zur Herstellung von Laborglas, Hauswirtschaftsglas, pharmazeutischem Behälterglas, Lampenglas und Röntgenröhrenglas. Das Glas hat die Zusammensetzung

SiO ₂	74,5 bis 76,5	Gew.-%
B ₂ O ₃	10,0 bis 12,0	Gew.-%
Al ₂ O ₃	3,5 bis 6,0	Gew.-%
Na ₂ O	6,0 bis 8,0	Gew.-%
CaO	1,0 bis 2,0	Gew.-%
ZrO ₂	0 bis 0,50	Gew.-%
F	0 bis 1,0	Gew.-%

Als Läutermittel dienen As₂O₃ und/oder Sb₂O₃ und/oder NaCl.

DE 3722130 A1

07/1917
Zu E100068
Zit. St. d. T.

z. l. Plat

~~Dr. Stricker~~
P 75A

Patentansprüche

1. Borosilikatglas, dadurch gekennzeichnet, daß es der ersten hydrolytischen Klasse nach DIN 12111, der ersten Säureklasse nach DIN 12116 und der zweiten Laugenklasse nach DIN 52322 angehört, eine lineare Wärmeausdehnung zwischen 20°C und 300°C von $4,3 \text{ bis } 5,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, eine Transformationstemperatur von 535 bis 570°C, eine Verarbeitungstemperatur von 1140 bis 1220°C und eine Röntgenabsorption bei 0,6 Å von $< 5,20 \text{ cm}^{-1}$ besitzt, sowie die Zusammensetzung

SiO ₂	74,5 bis 76,5 Gew.-%
B ₂ O ₃	10,0 bis 12,0 Gew.-%
Al ₂ O ₃	3,5 bis 6,0 Gew.-%
Na ₂ O	6,0 bis 8,0 Gew.-%
CaO	1,0 bis 2,0 Gew.-%
ZrO ₂	0 bis 0,50 Gew.-%
F	0 bis 1,0 Gew.-%

aufweist, wobei As₂O₃ und/oder Sb₂O₃ und/oder NaCl als Läutermittel dienen.

2. Borosilikatglas nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es die Zusammensetzung

SiO ₂	75,25 Gew.-%
B ₂ O ₃	11,00 Gew.-%
Al ₂ O ₃	5,10 Gew.-%
Na ₂ O	7,00 Gew.-%
CaO	1,40 Gew.-%
F	0,25 Gew.-%

aufweist, wobei als Läutermittel As₂O₃ und/oder Sb₂O₃ dienen.

3. Verwendung des Borosilikatglases nach Anspruch 1 und 2 zur Herstellung von Laborglas, Hauswirtschaftsglas, pharmazeutischem Behälterglas, Lampenglas und Röntgenröhrglas.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue Borosilikatgläser.

Aus der Fachliteratur sind zahlreiche Borosilikatgläser mit einem hohen Prozentsatz an Kieselsäure (70–80%), einem Anteil an Borsäure (7–13%), Alkalioxiden (Na₂O, K₂O, 4–8%) und Aluminiumoxid (2–7%) sowie gegebenenfalls Erdaalkalioxiden (CaO, BaO, 0–5%) bekannt. Kennzeichnende Eigenschaften dieser Gläser sind hohe chemische Beständigkeit (hydrolytische Klasse 1, Säureklasse 1), geringe Wärmeausdehnung und hohe Temperaturbelastbarkeit.

Beispielsweise ist in der US-PS 43 86 164 ein Borosilikatglas folgender Zusammensetzung beschrieben:

SiO ₂	70 bis 74 Gew.-%
B ₂ O ₃	9 bis 13 Gew.-%
Al ₂ O ₃	5 bis 8 Gew.-%
Na ₂ O	5 bis 8 Gew.-%
K ₂ O	0 bis 4 Gew.-%
CaO	0 bis 3 Gew.-%
MgO	0 bis 1 Gew.-%

Dieses Glas weist die gewünschte gute chemische Beständigkeit und Temperaturbeständigkeit auf, um es im Laborbereich einzusetzen. Es eignet sich aber nicht für andere Einsatzzwecke, wie beispielsweise als Hauswirtschaftsglas, Lampenglas oder Röntgenröhrglas.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein vielseitig verwendbares Glas, das sich als Laborglas, Hauswirtschaftsglas, pharmazeutisches Behälterglas, Lampenglas und Röntgenröhrglas verwenden läßt zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgabenstellung verlangt, daß alle Anforderungen erfüllt werden müssen, die von den verschiedenen Verwendern der Gläser gefordert werden.

Von Laborgläsern und Haushaltsgerätegäsern, wie z. B. Kaffeekrügen und Heißwasserbehältern wird erwartet, daß sie eine gute chemische Resistenz und Temperaturwechselfestigkeit besitzen. Die Gläser müssen in der ersten hydrolytischen Klasse nach DIN 12111, in der ersten Säureklasse nach DIN 12116 und in der zweiten Laugenklasse nach DIN 52322 liegen. Die Anforderungen an die Temperaturwechselfestigkeit hängen vom Einsatzgebiet der Gläser ab. Ein bekanntes Borosilikatglas, das DURAN®-Glas 8330 der Firma SCHOTT GLASWERKE mit einer Wärmeausdehnung von $3,25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, besitzt eine Temperaturwechselfestigkeit von 180 bis 200 K. Die an Wolframmetall angepaßten Borosilikatgläser, wie beispielsweise das SUPRAX®-Glas 8486 der Firma SCHOTT GLASWERKE mit einer Wärmeausdehnung von $4,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, weisen eine Temperaturwechselfestigkeit von 140 bis 150 K auf. Für viele Laborglasbehälter und für die meisten Gläser, die in der Haustechnik Eingang finden, reicht eine Temperaturwechselbeständigkeit von über 110 K aus. Für Borosilikatgläser bedeutet dies eine Wärmeausdehnung von $< 5,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Gläser für pharmazeutische Behälter müssen ebenfalls der ersten hydrolytischen Klasse angehören. Es ist wünschenswert, daß sie ebenfalls in der ersten Säureklasse liegen, wie beispielsweise FI/OLAX®-Klarglas 8412

der Firma SCHOTT GLASWERKE. Besonders unerwünscht ist das Herauslösen von BaO, da bereits geringe Spuren zum Ausfällen von Pharmaprodukten mit Sulfatgruppen führen können. In den Gläsern nach der Lehre der bereits zitierten US-PS 43 86 164 wird dieses Problem durch den Ersatz von BaO durch K₂O gelöst. Dieser Austausch hat jedoch den Nachteil, daß die Gläser nur noch den Anforderungen der zweiten Säureklasse genügen und außerdem ihre Wärmeausdehnung ansteigt.

Gläser für Röntgenröhren sollen eine minimale Röntgenabsorption besitzen, um eine Schwächung der austretenden Röntgenstrahlen zu vermeiden. Weiterhin muß das Röntgenrohrglas für die Einschmelzung von Molybdän und Ni-Fe-Co-Legierungen (Kovar) geeignet sein, wie beispielsweise das KOVAR®-Glas 8245 der Firma SCHOTT GLASWERKE. Dies bedeutet, daß die Wärmeausdehnung bei etwa $5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ liegen muß.

Sowohl für die Röntgenrohrgläser als auch für die Lampengläser ist eine möglichst hohe Transformationstemperatur wünschenswert. Die Röntgenrohrgläser müssen bei möglichst hohen Temperaturen ausgeheizt werden, während in der Lampenindustrie ständig höhere Lichtausbeuten angestrebt werden, was zu einer stärkeren Beanspruchung der Lampen führt.

Aus den verschiedenen Verwendungszwecken ergeben sich die folgenden Anforderungen an die Eigenschaften des neuen Glases:

- hydrolytische Beständigkeit nach DIN 12111: 1. Klasse
- Säurebeständigkeit nach DIN 12116: 1. Klasse
- Laugenbeständigkeit nach DIN 52322: 2. Klasse
- lineare Wärmeausdehnung $\alpha (20-300^\circ\text{C}): 4,3-5,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
- Temperaturwechselbeständigkeit: $\geq 110 \text{ K}$
- Röntgenabsorption μ bei $0,6 \text{ \AA}: \leq 5,3 \text{ cm}^{-1}$
- Transformationstemperatur T_g : 535 bis 570°C
- Verarbeitungstemperatur V_A : 1140 bis 1220°C .

Erfindungsgemäß wurde die Aufgabe durch ein Borosilikatglas gelöst, welches der ersten hydrolytischen Klasse nach DIN 12111, der ersten Säureklasse nach DIN 12116 und der zweiten Laugenklasse nach DIN 52322 angehört, eine lineare Wärmeausdehnung zwischen 20°C und 300°C von $4,3$ bis $5,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, eine Transformationstemperatur von 535 bis 570°C , eine Verarbeitungstemperatur von 1140 bis 1220°C und eine Röntgenabsorption bei $0,6 \text{ \AA}$ von $< 5,20 \text{ cm}^{-1}$ besitzt, sowie die Zusammensetzung

SiO ₂	74,5 bis 76,5 Gew.-%
B ₂ O ₃	10,0 bis 12,0 Gew.-%
Al ₂ O ₃	3,5 bis 6,0 Gew.-%
Na ₂ O	6,0 bis 8,0 Gew.-%
CaO	1,0 bis 2,0 Gew.-%
ZrO ₂	0 bis 0,50 Gew.-%
F	0 bis 1,0 Gew.-%

aufweist, wobei As₂O₃ und/oder Sb₂O₃ und/oder NaCl als Läutermittel dienen.

Ein erfindungsgemäß bevorzugtes Borosilikatglas hat folgende Zusammensetzung:

SiO ₂	75,25 Gew.-%
B ₂ O ₃	11,00 Gew.-%
Al ₂ O ₃	5,10 Gew.-%
Na ₂ O	7,00 Gew.-%
CaO	1,40 Gew.-%
F	0,25 Gew.-%

wobei als Läutermittel As₂O₃ und/oder Sb₂O₃ dienen.

Um ein Borosilikatglas mit einer minimalen Röntgenabsorption zu erhalten, wurde auf die schweren Elemente, wie beispielsweise K₂O, BaO und ZnO verzichtet.

Untersuchungen ergaben, daß unter diesen Voraussetzungen die geforderte chemische Beständigkeit nur schwer zu erhalten ist. Es zeigte sich, daß der SiO₂-Gehalt nicht unter 74,5 Gew.-% fallen darf, da sonst das Glas von der ersten in die zweite Säureklasse absinkt. Eine Erhöhung des SiO₂-Gehalts über einen Anteil von 76,5 Gew.-% hinaus führt dagegen zu einem starken Anstieg der Verarbeitungstemperatur.

Der B₂O₃-Gehalt soll 12 Gew.-% nicht überschreiten, da sonst das Glas in die zweite Säureklasse übergeht. Ein Absinken des B₂O₃-Gehalts unter 10 Gew.-% bedingt im Austausch mit SiO₂ eine Erhöhung des V_A-Wertes auf über 1200°C .

Der Al₂O₃-Gehalt soll 6 Gew.-% nicht überschreiten, da sonst die Verarbeitungstemperatur zu stark ansteigt. Ein Absinken des Al₂O₃-Gehalts unter 3,5 Gew.-% muß ebenfalls vermieden werden, da sonst leicht Entmischung auftreten kann.

Die Wärmeausdehnung und die Transformationstemperatur und damit die Verschmelzbarkeit mit Molybdän bzw. Ni-Fe-Co-Legierungen werden sehr stark durch den Na₂O- und CaO-Gehalt bestimmt. Durch den Einbau von CaO wird die Säurebeständigkeit und die Transformationstemperatur erhöht. Es hat sich gezeigt, daß der CaO-Gehalt 1 Gew.-% nicht überschreiten darf, da sonst die erste Säureklasse nicht gehalten werden kann. Bei einem Anteil von über 2 Gew.-% CaO beginnt sich das Glas zu entmischen und wird trübe.

Eine gute hydrolytische Beständigkeit sowie eine gute Säurebeständigkeit werden meist durch Ausnutzen der

Mischalkali- bzw. Mischerdalkaliefekte erreicht. Es war daher überraschend, daß das Glas bei einem Na_2O -Gehalt zwischen 6 und 8 Gew.-% ohne Zusatz von K_2O in der ersten hydrolytischen Klasse gehalten werden konnte.

Durch Zugabe kleiner Mengen ZrO_2 wird die Laugenbeständigkeit stark verbessert, ohne daß die hydrolytische Beständigkeit und die Säurebeständigkeit leiden. Da ZrO_2 die Röntgenabsorption und die Kristallisationsneigung stark erhöht, sollten 0,50 Gew.-% nicht überschritten werden.

Die Zugabe von Fluor dient zur Schmelzerleichterung und zum Absenken der V_A -Temperatur.

Beispiele

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind Zusammensetzungen (in Gew.-%) und Eigenschaften bekannter Gläser zusammengestellt. Die Aufstellung zeigt, daß keines der bekannten Gläser die Summe der geforderten Eigenschaften erfüllt.

Die Tabelle 2 enthält Beispiele der erfindungsgemäßen Zusammensetzung. Die Gläser wurden in Quarztiegeln bei 1620°C eingeschmolzen und bei 1580°C geläutert.

Die lineare Wärmeausdehnung wurde zwischen 20°C und 300°C gemessen. Die Erweichungstemperatur E_w ist die Temperatur, bei der das Glas eine Viskosität von $10^{7,5}$ dPas besitzt.

Entsprechend ist die Verarbeitungstemperatur V_A die Temperatur, bei der das Glas eine Viskosität von 10^4 dPas aufweist. Der Röntgenabsorptionskoeffizient wurde für $0,6 \text{ \AA}$ aus Synthese und Dichte berechnet.

Die Temperaturwechselfestigkeit TWB wurde nach der folgenden Formel bestimmt:

$$TWB = \sigma \cdot (1 - \mu) / (\alpha \cdot E)$$

wobei

σ = Biegezugfestigkeit mit 50 N/mm^2 ,

μ = Poisson-Zahl mit 0,20 und

E = Elastizitätsmodul mit $73 \times 10^3 \text{ N/mm}^2$

angenommen wurden.

Tabelle 1

	8330 "DURAN" SCHOTT (1)	8468 "SUPRAX" SCHOTT (2)	8412 "FIOLAX" SCHOTT (3)	US-PS 43 86 164 (4)	8245 "KOVAR" SCHOTT (5)
SiO ₂	80,0	75,5	74,7	71,8	69,0
B ₂ O ₃	13,0	11,5	10,0	11,5	17,0
Al ₂ O ₃	2,5	4,0	5,0	6,8	5,0
Li ₂ O					0,5
Na ₂ O	3,5	4,0	6,5	6,4	7,0
K ₂ O	1,0	1,0		2,7	0,5
MgO		0,5		0,2	
CaO		1,0	1,5	0,5	
BaO		2,5	2,0		
ZnO					1,0
F			0,3		
Summe	100,0	100,0	100,0	99,9	100,0
$\alpha_{20/300} \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	3,25	4,1	4,9	5,4	5,15
Dichte, g/cm ³	2,23	2,34	2,39	2,34	2,31
$T_g, ^\circ\text{C}$	530	550	560		505
Kühltemp., $^\circ\text{C}$	560	570	565	560	518
$E_w, ^\circ\text{C}$	815	805	783	782	710
$V_A, ^\circ\text{C}$	1270	1230	1160	1135	1040
Röntgenabs. $0,6 \text{ \AA cm}^{-1}$	4,81	6,57	6,38	5,41	5,31
Hydrol. Best. Kl.	1	1	1	1	2/3
Säure-Best. Kl.	1	1	1	2	3
Laugen-Best. Kl.	2	2	2	2	3
TWB, K	192	147	111	101	114
E-Modul $\times 10^3 \text{ N/mm}^2$	63	66	73	73*	68
Poissonzahl μ	0,20	0,20	0,20	0,20*	0,22

*) = angenommene Werte

Tabelle 2

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	74,70	75,25	75,50	75,20	76,20	76,15
B ₂ O ₃	11,00	10,50	11,00	12,00	11,00	11,00
Al ₂ O ₃	5,60	5,35	5,10	5,10	5,10	4,25
Na ₂ O	7,00	7,00	7,00	6,00	6,00	7,80
CaO	1,40	1,50	1,40	1,40	1,40	—
F	0,30	0,20	—	0,30	0,30	0,30
ZrO ₂	—	—	—	—	—	0,50
$\alpha_{20/300} \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	4,84	4,75	4,81	4,36	4,40	4,99
Dichte, g/cm ³	2,35	2,35	2,32	2,29	2,31	2,34
$T_g, ^\circ\text{C}$	542	549	569	540	553	546
$E_w, ^\circ\text{C}$				805	801	779
$V_A, ^\circ\text{C}$	1174	1163	1178	1197	1216	1146
μ bei 0,6 Å cm ⁻¹	5,15	5,15	5,15	5,06	5,12	
TWB, K	114	116	114	126	125	110
Hydrol. Best. Kl.	1	1	1	1	1	1
Säure-Best. Kl.	1	1	1	1	1	1
Laugen-Best. Kl.	2	1	2	2	2	1